

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—48357

⑬ Int. Cl.³
H 01 M 4/48

識別記号

庁内整理番号
2117—5H

⑭ 公開 昭和58年(1983)3月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 有機電解質電池用正極の製造法

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑯ 特 願 昭56—148547

⑰ 発 明 者 岡崎良二

⑱ 出 願 昭56(1981)9月18日

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑲ 発 明 者 守田彰克

⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

門真市大字門真1006番地

㉑ 発 明 者 森垣健一

㉒ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

有機電解質電池用正極の製造法

2、特許請求の範囲

(1) 軽金属を活性物質とする負極及び有機電解質と組合せられて用いる正極の製造法であって、硝酸銅と硝酸ビスマスとの混合物を酸化性雰囲気中で熱処理し、一般式 $\text{Bi}_x\text{Cu}_y\text{O}_{\frac{3}{2}x+y}$ (但し x, y は1～6までの整数)の化合物を得ることを特徴とする有機電解質電池用正極の製造法。

(2) 前記硝酸銅と硝酸ビスマスとの混合物の酸化性雰囲気中での熱処理温度が550～1000℃である特許請求の範囲第1項に記載の有機電解質電池用正極の製造法。

3、発明の詳細な説明

本発明は負極活性物質にリチウム、マグネシウム、アルミニウムなどの軽金属を使用し、電解液としてプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの単独あるいは混合溶媒

中に、溶質としてホウフッ化リチウム、過塩素酸²リチウムあるいは塩化アルミニウムなどを溶解した、いわゆる有機電解質電池の正極活性物質の改良に関する。

従来、有機電解質電池の正極活性物質としては、フッ化黒鉛 $(\text{CF})_n$ 、 $(\text{C}_2\text{F})_n$ 、二酸化マンガ、クロム酸銀、塩化チオニール、二酸化イオウなど、いわゆる3V級電池を指向して開発が進められてきたが、最近に到り、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、酸化ビスマス、四三酸化鉛 Pb_3O_4 など、いわゆる1.5V級電池用正極の開発が盛んに進められている。

本発明は詳しくは、これら1.5V級有機電解質電池の正極活性物質の製造法改良に関するものである。

上記1.5V級リチウム電池用正極活性物質のうち、体積当りの理論エネルギー密度が大きい順序としては、硫化鉄>酸化銅>酸化ビスマス>四三酸化鉛>硫化銅である。但し、硫化鉄は理論値どおりの放電はおこなわず、実質的には酸化銅が最もす

BEST AVAILABLE COPY

がれている。
しかし放電電圧特性的には、酸化銅／リチウム電池は約1.4 Vと従来電池とくらべてやゝ低い値を示す。

従って、従来電池との完全な互換性をもたせるためには酸化銅／リチウム電池の電圧を向上させる必要がある。

酸化銅／リチウム電池は有機電解質に対して安定であり、保存特性もすぐれるが、唯一放電電圧が低い点だけが劣っている。

一方、酸化ビスマス／リチウム電池の放電電圧特性は第一段が約1.7 V、第二段が1.4 Vと二段の放電電圧特性を示す。

但しエネルギー密度的には、上述した如く酸化銅、硫化鉄などとくらべ劣っている。

本発明はこの点に着目したものである。

即ち、酸化銅と酸化ビスマスを混合した形の複合酸化物をつくることにより、酸化ビスマスの第一段の放電電圧に近づけ、同時に酸化銅の良好なエネルギー密度を確保しようというものである。

以下実施例により説明する。

硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれモル比で 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 で混合したものを空气中で硝酸塩が完全に分解されると考えられる 200℃ で 5 時間加熱した後冷却し、とり出したものをそれぞれ試料 a, b, c, d, e, とする。

次に上記の混合物を空气中で 900℃ の温度で 5 時間加熱し、とり出したものをそれぞれ試料 a', b', c', d', e' とする。これら a ~ e, a' ~ e' の試料の元素の含有割合を分析したものを次表に示す。

試料	熱処理温度 (℃)	硝酸ビスマス: 硝酸銅(モル比)	生成物(モル比) Bi:Cu:O
a	200℃	3:1	3:1:4.4
b		2:1	2:1:3.1
c		1:1	1:1:2.0
d		1:2	1:2:2.7
e		1:3	1:3:3.6

このような試みはすでに米国特許第 4,268,688 号明細書でも明らかにされている。それは酸化ビスマス Bi_2O_3 と酸化銅 CuO とを適当な条件で反応させ、 Bi_2CuO_4 なる化合物を得るというものである。

しかし、この場合には酸化ビスマスと酸化銅との 1:1 化合物である Bi_2CuO_4 だけしか得られず、放電特性的に、酸化ビスマス、酸化銅をたして 2 で割ったという全く中間的なものしか得ることはできない。

本発明では、硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 又は $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を任意の割合で混合し、加熱処理により前記硝酸塩を分解し、更に酸化物を得ることにより、ビスマスと銅が任意の比率で混り合った複合酸化物を得ることができるもので、例えば高い放電電圧を得たい場合には、硝酸ビスマスの混合割合を多くし、また大きいエネルギー密度を得たい場合には、硝酸銅の混合割合を多くすればよく、種々の特性を有する複合酸化物を合成することが可能である。

		3:1	3:1:5.8
a'	200℃+900℃		
b'		2:1	2:1:4.2
c'		1:1	1:1:2.6
d'		1:2	1:2:3.6
e'		1:3	1:3:4.7

表からも明らかなように生成物 a' ~ e' は、含有酸素量が各元素に対してほぼ化学量論的な値を示しているにもかかわらず、a ~ e は含有酸素量が化学量論値よりも低く、200℃、5 時間の加熱だけでは十分な酸化がおこなわれないことを示している。

但しこの温度でも硝酸根は全く認められず、完全に分解していることが認められた。

次に酸素雰囲気中で同様な操作をおこなうと、a ~ e の酸素の含有量はほぼ 1 割上昇した。但し a' ~ e' は殆んど変らなかった。

a' ~ e' を化学式にあてはめると、a' は $\text{Bi}_6\text{Cu}_2\text{O}_{11}$, b' は Bi_2CuO_4 , c' は Bi_2CuO_5 , d' は $\text{Bi}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$, e' は $\text{Bi}_2\text{Cu}_6\text{O}_9$ で示される

化合物ができていると考えられる。

次に加熱温度と酸素含有量との関係を検討するため空気雰囲気及び酸素雰囲気中で硝酸ビスマスと硝酸銅とをモル比で1:1に混合したものを温度を変えて加熱し、化合物中の酸素含有量を測定した。これを第1図に示す。第1図から、硝酸ビスマスと硝酸銅との混合物が分解し、更に酸化物となり、完全に化学量論的な酸素を含有するためには、酸素雰囲気中では550℃以上、空気雰囲気中では600℃以上で加熱することが必要であることが判った。また両雰囲気とも800℃程度で平衡状態となり、熱処理の上限温度としては1000℃で十分である。

また、硝酸ビスマスと硝酸銅との混合比率が変わっても、その温度はほぼ一定であった。

これらの活物質としての特性を検討する目的で電池を試作し、放電試験をおこなった。

比較のため、酸化ビスマス Bi_2O_3 、酸化銅 CuO 及び酸化ビスマスと酸化銅とを1:1のモル比で単に混合しただけのものを、活物質としたものに

についても電池特性を検討した。

正極としては、上記の各々の活物質に導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂とを重量比で100:10:10の割合で混合し、これをチタン製ネット上に加圧成型して作った。電極の大きさは 20×20 mmとした。

負極リチウムとしては、ニッケルネット上に0.1 gのリチウムシートを圧着したものを用い、正極をポリプロピレンの不織布でつつんだものの両側に1枚ずつ配置し、ポリプロピレン製の容器にくみ込み、過塩素酸リチウムをプロピレンカーボネートと1.2-ジメトキシエタンを容積比で1:1に混合した溶媒中に1モル/lの割合で溶かしこんだ電解液を注入し、封口して電池とした。

正極活物質としてa'を用いた電池をA、b'を用いた電池をB、以下同様にc'-C、d'-D、e'-Eとし、更に、酸化ビスマスを活物質とした電池をF、酸化銅を活物質とした電池をG、酸化ビスマスと酸化銅をモル比で1:1に混

合したものを活物質として電池をHとする。⁹

電池F、G、Hを20℃で4 mAの定電流で放電したものを第2図に示す。

同様に電池A~Eを20℃、4 mAの定電流で放電したものを第3図に示す。

電池A~Hの正極活物質をいずれも正極の厚みが1 mmとなるようにした時理論充填量はAは380 mAh、Bは400 mAh、Cは430 mAh、Dは440 mAh、Eは470 mAh、Fは370 mAh、Gは500 mAh、Hは420 mAhであった。

但し、化合物a'~e'中の化学量論値以上の酸素分は吸着酸素と考え、活物質の理論充填量には加えていない。

また負極リチウムの理論充填量はいずれも760 mAhである。

第2図から明らかなように酸化ビスマスを活物質とした電池Fは $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{Li} \rightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Bi}$ の反応に対して約110%の放電利用率を示すが、放電電圧が二段となる。又酸化銅を活物質とした電池Gは平坦な電圧特性を示すが、放電

電圧が約1.4 Vと低い、これに対し、¹⁰両活物質を単に混合したものを活物質とした電池Hは、放電電圧が三段となり、単に混合しただけでは放電特性は向上されないことが判る。

しかし上述した如くビスマスと銅の硝酸塩を混合し、加熱分解して酸化したものは一種の複合酸化物となるため、電池の放電特性は第3図からも明らかなように、酸化ビスマスの二段の電圧特性は全くみられない。

またビスマスの含有量が増えるに従って、高い電圧特性を示すが、電圧平坦性、及び放電電気量は低下する。逆に銅の含有量が多いときは放電電圧は酸化銅に近づくか、電圧平坦性及び放電電気量は増大する。

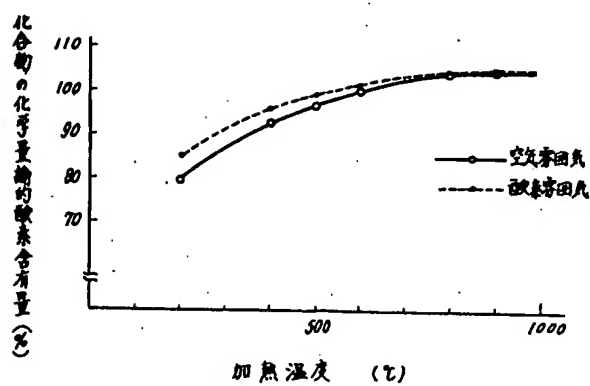
以上の如く、本発明は硝酸ビスマスと硝酸銅との混合物を酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、一般式 $\text{Bi}_x\text{Cu}_y\text{O}_{\frac{3}{2}x+y}$ （但しx、yは1~6の整数）の化合物を得ることができ、Bi、Cuの配合比率から、適当な放電電圧、放電電気量をもった電池を得ることができる。

NOT AVAILABLE COPY

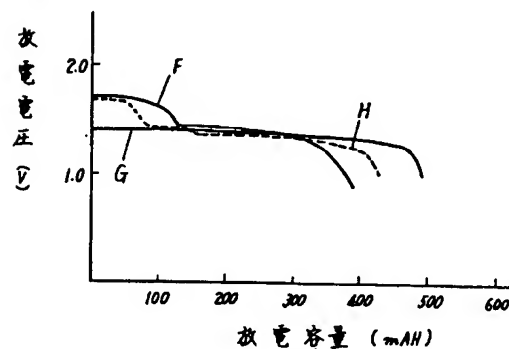
4、図面の簡単な説明

第1図は硝酸銅と硝酸ビスマスとの混合物を酸化性雰囲気中で熱処理した際の加熱温度と得られる化合物の化学量論的酸素含有量との関係を示す図、第2図は従来の各種金属酸化物を正極に用いた電池の放電容量と放電電圧との関係を示す図、第3図は本発明の実施例における化合物を正極に用いた電池の放電容量と放電電圧との関係を示す図である。

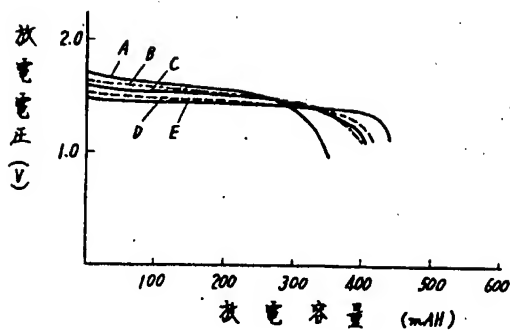
第 1 図



第 2 図



第 3 図



BEST AVAILABLE COPY